第29卷 第7期
2015 年 7 月

材 料 研 究 学 报
CHINESE JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH

Vol. 29 No. 7
July 2015

氧化锌纳米柱阵列的水热合成及其性能*

汤 洋 赵 颖 张增光 陈 颉

(北京低碳清洁能源研究所 北京 102211)

摘 要 用水热法在溶解有$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$的溶液中添加NH_4NO_3与$Al(NO_3)_3$制备了ZnO纳米柱阵列。结果表明, 添加在溶液中的NH_4NO_3降低了制备出的ZnO纳米柱的缺陷态密度, 减小了其内部的非辐射复合中心的密度。ZnO纳米柱内部的非辐射复合的减弱导致其斯托克斯位移降低49%, 从而得到高质量的ZnO纳米柱阵列。控制NH_4NO_3与$Al(NO_3)_3$在溶液中的添加可在3.36−3.57 eV范围内调控ZnO纳米柱的光学带隙宽度。Al的引入使ZnO纳米柱内部载流子的浓度提高, 在布尔斯坦-莫斯效应作用下纳米柱的光学带隙蓝移至3.56−3.57 eV。

关键词 无机非金属材料, 光学带隙, 水热法, 纳米柱

分类号 TB321 文章编号 1005-3093(2015)07-0529-06

Hydrothermal Synthesis and Properties of ZnO Nanorod Arrays

TANG Yang** ZHAO Ying ZHANG Zengguang CHEN Jie

(National Institute of Clean-and-Low-Carbon Energy, Beijing 102211, China)

*Supported by National Natural Science Foundation of China No.61404007.

Manuscript received August 21, 2014; in revised form September 25, 2014.

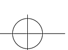
**To whom correspondence should be addressed, Tel: (010)57339854, E-mail:tangyang@nicenergy.com

ABSTRACT ZnO nanorods arrays were synthesized by hydrothermal method from an aqueous solution of $Zn(CH_3COO)_2$ and $C_6H_{12}N_4$ with additives of NH_4NO_3 and $Al(NO_3)_3$. The results show that the use of NH_4NO_3 in the solution leads to a decrease in nonradiative recombination centers in the ZnO nanorods by lowering their defect density. The reduction of the nonradiative recombination in ZnO nanorods results in a descent in the Stokes shift of the nanorods by 49%. In addition, the optical band gap of the ZnO nanorods could be adjusted in a range of 3.36-3.57 eV by controlling the additives concentration in the solution. The increase of the carrier concentration as a result of the Al doping leads to a blue shift of the optical band gap of the ZnO nanorods to 3.56-3.57 eV, which can be ascribed to the Burstein-Moss effect.

KEY WORDS inorganic non-metallic materials, optical band gap, hydrothermal method, nanorods

氧化锌(ZnO)是一种宽禁带直接带隙半导体材料, 具有~3.3eV的禁带宽度且在室温下激子束缚能高达60 meV[1]。在金属氧化物半导体研究领域, ZnO材料因其潜在的应用前景而备受关注[2-10]。相比于其薄膜结构, ZnO纳米柱具有更少的缺陷态密度, 光学质量优异, 因而近年来基于ZnO纳米柱的薄膜太阳能电池等光电器件成为研究领域的热点。目前, 薄膜太阳能电池的性价比仍落后于晶体硅太阳能电池。新一代薄膜太阳能电池的研发目标, 既要进一步提升其转换效率又要降低其生产成本, 从而提高其性价比。通过增加其入射光通量、提高其光吸收率和增强电池的光生载流子的收集等方法可提高太阳能电池的转换效率。在传统的薄膜结构太阳电池中植入ZnO纳米柱阵列, 能从光学与电学两个途径提高太阳能电池的性能。一方面, 植入电池吸收层内部的ZnO纳米柱将作为光散射单元织构吸收层, 增加入射光在电池内部的有效光程, 从而降低所需的吸收层厚度、进一步缩减太阳能电池制造成本。另一方面, 植入的ZnO纳米柱将载流子的收集电极位置更靠近载流子的收集效率更大的位置, 即光生载流子的产生区域, 可增强光生载流子的收集, 提高太阳能电池的短路电流密度, 提高电池转换效率。对于后一途径, 为了提高太阳能电池的性能, 作为收集与输运光生载流子的ZnO纳米柱必须具有较小的非辐射复合。同时要求其带隙宽度与功函数等半导体材料参数可调控, 从而控制ZnO纳米柱

* 国家自然科学基金61404007资助项目。
2014年8月21日收到初稿; 2014年9月25日收到修改稿。
本文联系人: 汤 洋



与吸收层材料之间的能带结构图像，保证光生载流子的有效收集与输运。因此，亟需发展新方法制备半导体性能参数可控且具有较小非辐射复合的高质量ZnO纳米柱阵列。

水热法是低温溶液路线生长ZnO纳米结构的常用方法之一，溶液中的Zn源可来自于锌盐溶液，比如$Zn(NO_3)_2$或$Zn(CH_3COO)_2$等。O源可来自于NaOH或$C_6H_{12}N_4$等。ZnO纳米结构的晶体生长过程易受溶液中额外添加的离子的影响。本文在$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$溶液中添加NH_4NO_3与$Al(NO_3)_3$，制备可同时调控光学带隙与较低非辐射复合的ZnO纳米柱阵列，并分析溶液中NH_4NO_3和$Al(NO_3)_3$的添加对ZnO纳米柱性能的影响。

1 实验方法

为了研究NH_4NO_3以及$Al(NO_3)_3$对制备的ZnO纳米柱阵列的物理性质的影响，分别使用不同的溶液配方制备9个样品。样品1至9中均含有4 mmol/L $Zn(CH_3COO)_2$与4 mmol/L $C_6H_{12}N_4$。在制备样品2-5的电解液中，分别添加有20、40、60和80 mmol/L的NH_4NO_3。在制备样品6、7的电解液中，分别添加有5和10 μmol/L的$Al(NO_3)_3$。在制备样品8、9的电解液中，除添加40 mmol/L的NH_4NO_3外还分别添加5和10 μmol/L的$Al(NO_3)_3$(表1)。

生长ZnO纳米柱阵列的衬底为浮法玻璃，在其上覆盖一层厚度约为1000 nm的Al掺杂ZnO薄膜。该薄膜用物理气相沉积方法制备，溅射靶材为含有97% ZnO与3% Al_2O_3(质量比)。溅射靶枪与玻璃基底距离为14 cm，基底转速为14 r/min。磁控溅射系统真空室本底真空由分子泵抽至~1.2×10^{-4} Pa，溅射过程中向真空室中通入高纯Ar气(99.9999%)并将工作压力调整至0.12 Pa，所通入的Ar气流量为15 mL/min。在磁控溅射过程中未对玻璃基底进行加热，在真空室中的Ar等离子体及从靶材中溅射出的材料对玻璃基底的轰击将使其温度略有升高。磁控溅射采用射频方式，溅射功率为240 W。为除去靶材表面的受污染部分材料，在开启射频电源调至紫色辉光后对靶材进行不少于2 min的预溅射，之后分别打开靶材及玻璃基底上的挡板开始Al掺杂ZnO薄膜的沉积。在沉积过程中使用石英晶体振荡器对薄膜的生长过程进行监控，薄膜的沉积速率为5.6 nm/min。所有衬底的截面尺寸为1.5 cm×1.5 cm。将衬底依次在丙酮、乙醇、超纯水(18.2 MΩ·cm)中各超声清洗2 min并使用氮气吹干，之后移入带有特氟龙内衬的不锈钢水热反应釜中。生长时间为5 h，生长温度90℃。生长结束后，用超纯水清洗衬底以除去样品表面残留的盐类。

用Nova Nano SEM 450型场发射扫描电子显微镜(SEM)观察样品的表面形貌，测试中工作电压为5 kV。为得到高质量的SEM图像，使用镜筒内光轴上的二次电子探头收集电子束在样品表面的二次散射电子，在测试过程中工作距离小于5 mm。用UV-3600型分光光度计测试样品的透射率，使用直径为15 cm的积分球收集样品透射光。测试光致发光以研究ZnO纳米柱中的激子复合的光学性质。光致发光测试使用LabRAM HR 800显微共聚焦拉曼光谱仪系统，激发光源为IK3301R-G型He-Cd激光器，波长为325 nm，功率为30 mW，通过功率衰减轮上的滤光片使入射在样品上激光功率衰减至1/10。测试环境的温度为室温。光谱仪焦长为800 mm，信号收集

表1 样品1-9的溶液配方及所制备的ZnO纳米柱的光学带隙宽度和Stokes位移

Table 1 Solution recipes for fabricating samples 1-9, and the ZnO optical band gap and Stokes shift. 4 mmol/L $Zn(CH_3COO)_2$ and 4 mmol/L $C_6H_{12}N_4$ are included in all the solution recipes

Sample	NH_4NO_3/mmol/L	$Al(NO_3)_3$/μmol/L	Band gap energy/eV	Stokes shift/meV
1	-	-	3.38	114
2	20	-	3.38	113
3	40	-	3.36	90
4	60	-	3.36	91
5	80	-	3.35	85
6	-	5	3.57	269
7	-	10	3.56	269
8	40	5	3.36	94
9	40	10	3.37	102

的曝光时间为1 s, 积分次数为2次。在测试前对光谱仪系统分别进行波长与收集信号强度的校准以得到准确的测量结果。

2 结果和讨论

图1给出了所制备样品的透射光谱。从图1可见, 所有样品在400−1300 nm波长范围内均具有较高的透射率(未排除玻璃基底的影响下太阳光谱加权透射率~80%), 表明所制备的ZnO纳米柱阵列适宜做为透明导电氧化物薄膜结构应用于各种太阳能电池中。ZnO薄膜在可见光波段的折射率约为1.9, 与空气的折射率相差约0.9, 制备纳米柱阵列所用的ZnO:Al薄膜衬底在可见光区呈现明显的干涉条纹[11]。生长ZnO纳米柱阵列后, 在由$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$溶液中制备的样品1的透射图谱中, 干涉条纹明显减弱以至几乎消失。与样品1的透射光谱相似, 溶液中分别添加20 mmol/L、40 mmol/L、60 mmol/L、80 mmol/L NH_4NO_3制备的样品2-5的透射光谱中没有明显的干涉条纹。从图2a, b的SEM像可见, 样品1与样品3中ZnO纳米柱阵列的分立柱状结构使纳米柱阵列层的有效折射率小于1.9, 直径约为80−100 nm的纳米柱阵列做为一种亚波长结构, 在可见光的较宽波段有效抑制了干涉条纹的出现。在制备样品1的溶液中添加5 μmol/L与10 μmol/L

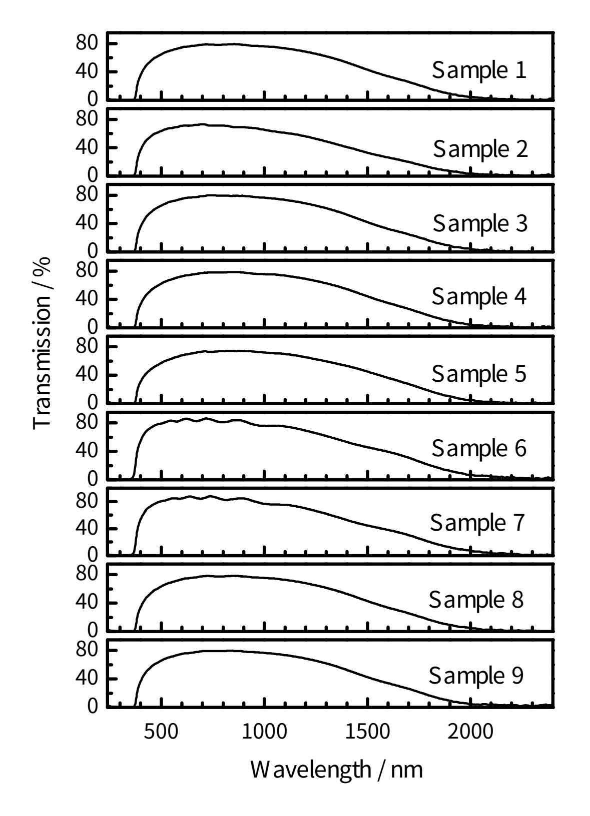
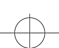


图1 样品1-9的透射光谱
Fig.1 Transmission spectra of samples 1-9

$Al(NO_3)_3$后制备的样品6与7, 其透射光谱在可见光波段呈现出干涉条纹。样品7的SEM像(图2c)表明, ZnO纳米柱阵列的密度非常高, 以至纳米柱紧靠在一起形成无间隙的纳米柱膜结构。这种纳米柱膜结构导致样品6与样品7的透射光谱呈现出与样品1的透射光谱中相似的干涉条纹。在制备样品6与样品7的溶液配方中添加40 mmol/L NH_4NO_3后制备的样品9的透射光谱中, 没有明显的干涉条纹。从图2d可见, 样品9的ZnO纳米柱的形貌与样品1−5中纳米柱的形貌相似, NH_4NO_3的加入使纳米柱之间的间隙相比样品6与7有所增大, 因此在其透射图谱中没有干涉条纹。

对样品透射光谱中的吸收边进行$(\alpha h\nu)^2$相对于与$h\nu$的线性拟合, 可计算出材料的光学带隙宽度。其中α为吸收率, h为普朗克常量(6.626×10^{-34} J•s), ν为频率。对于直接带隙的ZnO材料, $\alpha \propto -\ln T$(T为样品的透射率)。图3给出了样品1-9的$((-\ln T)*h\nu)^2$相对于$h\nu$图谱。在吸收边的低能方向, 样品透射率约为80%, 与100%透射率之间的差值导致$((-\ln T)*h\nu)^2$的数值与0有所偏离。用作生长ZnO纳米柱的ZnO:Al薄膜衬底的光学带隙宽度为3.65 eV [11], 样品1-9的光学带隙宽度均小于该值, 因此对样品1-9透射光谱拟合得到的数值即为ZnO纳米柱的光学带隙宽度。表1列出了样品1-9的光学带隙宽度。在由$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$组成的溶液中制备的样品1的光学带隙宽度为3.38 eV。样品2的光学带隙宽度相比样品1没有变化。样品3和4的光学带隙宽度相比样品1与2红移至3.36 eV。样品5的光学带隙宽度继续红移至3.35 eV。样品6和7中ZnO纳米柱的带隙宽度分别为3.57 eV、3.56 eV, 相比于样品1中ZnO纳米柱的光学带隙产生明显的蓝移, 二者分别蓝移190 meV与180 meV。其原因可能是, 溶液中的$Al(NO_3)_3$导致Al掺杂进本征ZnO纳米柱中, 由于布尔斯坦-莫斯 (Burstein-Moss) 效应, 与未掺杂的本征ZnO纳米柱阵列相比, Al掺杂的ZnO纳米柱带隙宽度蓝移约190 meV。Al掺杂使ZnO的费米能级提高进入到导带之中, 半导体吸收光子后价带电子从价带跃迁至导带, 由于导带底已由提升的费米能级填充, 根据泡利不相容原理电子需跃迁至更高能级, 因此掺杂的ZnO纳米柱阵列的光学带隙随之展宽。样品8与9的光学带隙宽度分别为3.36 eV与3.37 eV, 与样品3的相近, 比样品8和9的有所减小。这表明, NH_4NO_3抑制了Al掺杂过程。在用电化学沉积方法制备ZnO纳米柱过程中, 电解液中NH_4NO_3的添加可促进Al掺杂进本征ZnO



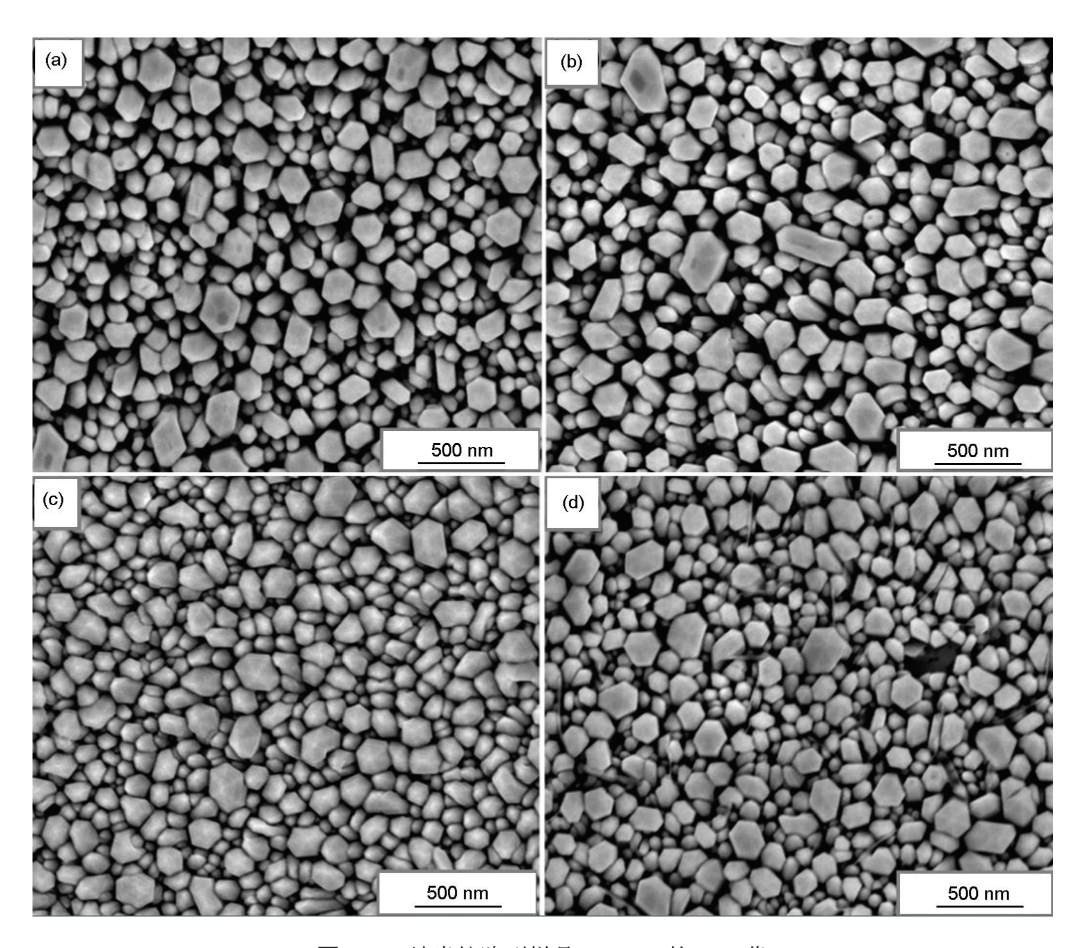


图2 ZnO纳米柱阵列样品1、3、7、9的SEM像

Fig.2 SEM images of samples 1, 3, 7 and 9

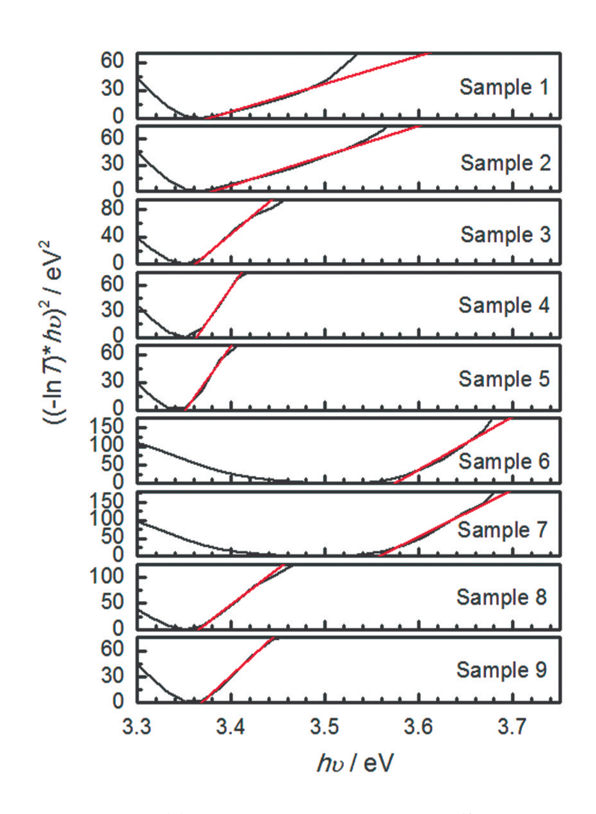


图3 样品1-9的$((-\ln T)*h\nu)^2$–$h\nu$图谱

Fig.3 Plots of $((-\ln T)*h\nu)^2$ *vs.* $h\nu$ in samples 1-9. The red line is the linear fitting curve

纳米柱中, 并且光学带隙随之发生蓝移[11]。用电化学沉积与水热法制备ZnO纳米柱的晶体成核与生长过程均为在衬底表面上发生的非均匀成核, 之后伴随晶体的生长。在两种制备方法中, 反应基团从产生到进入ZnO纳米柱晶格中经历了从溶液体相部分向衬底附近区域扩散、吸附、在衬底上再扩散与迁移、进入晶体晶格中发生沉积的过程。在这4个过程中, 均伴随NH_4^+与Al^{3+}的络合。电化学沉积方法与水热法, 纳米柱生长过程的不同之处包括反应温度、溶液中离子浓度梯度分布、OH^-的产生过程和溶液pH值。由于电化学沉积在一定温度与电解液浓度范围内均能实现ZnO纳米柱的Al掺杂, 而即使调整水热法反应的温度与溶液浓度, 依然无法得到Al掺杂的纳米柱, 因此反应温度与溶液中离子浓度梯度分布并非NH_4NO_3对Al掺杂作用的决定因素。在电化学沉积反应过程中, 作为ZnO中氧源的OH^-来自于对溶液中NO_3^-离子的还原, OH^-的产生局限于衬底附近。在水热法反应过程中, OH^-来自于高温下溶液中$C_6H_{12}N_4$的水解, OH^-存在于溶液各处。OH^-产生方式的不同也导致溶液pH值的差异。因此有可能在两种制备方法的溶液中pH值的差异令

NH_4^+与Al^{3+}的络合过程不同。最终在电化学沉积过程中, 电解液中NH_4NO_3的添加促进了Al对ZnO纳米柱的掺杂[11]。但在本文描述的水热法沉积过程中, 溶液中NH_4NO_3的添加抑制了Al对ZnO纳米柱的掺杂。

图4给出了样品1-9的室温光致发光谱。从图可见, 样品1-9的近带发射强度均大于可见光波段的缺陷态发射强度。在由$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$溶液中制备的样品1中, 近带边发射强度与缺陷态发射强度之比为12。样品2-5的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比分别为25、30、21、26。溶液中NH_4NO_3的添加极大地提高了所制备的ZnO纳米柱的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比, 降低了所制备的ZnO纳米柱的缺陷态密度, 从而提高了光学质量。样品1-5的近带边发射峰位分别为379.6 nm (3.266 eV)、379.5 nm (3.267 eV)、379.2 nm (3.270 eV)、379.3 nm (3.269 eV)、379.7 nm (3.265 eV), 近带边发射峰位相近。5个样品中的ZnO纳米柱的近带边发光峰的半高宽分别为13.8 nm、13.7 nm、13.7 nm、14.7 nm、14.5 nm, 表明在溶液中添加NH_4NO_3后制备的ZnO纳米柱的室温近带边发光机制没有明显的差别。样品6和7中ZnO纳米柱的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比分别为11与12。这与样品1中ZnO纳米柱的发射强度比值相近, 添加$Al(NO_3)_3$后制备的ZnO纳米柱的光学质量没有降低。样品6与7的近带边发射峰位分别为375.6 nm (3.301 eV) 和376.8nm (3.291 eV), 相对于样品1的近带边发射峰位分别蓝移了4.0 nm (35 meV)与2.8 nm (24 meV)。由于布尔斯坦-莫斯效应, 样品6与7的ZnO纳米柱中Al掺杂引起的光学带隙分别展宽了190 meV与180 meV, 因此近带边发光峰随

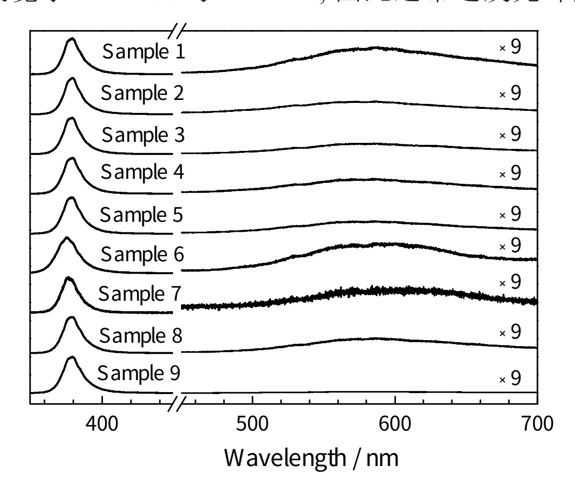


图4 样品1-9的室温光致发光图谱

Fig.4 Room temperature photoluminescence spectra of samples 1-9

之蓝移。样品6与7的光学带隙蓝移值大于近带边发射的蓝移值, 表明光学带隙蓝移并非两个样品中近带边的发射蓝移的唯一原因。在近带边发射随光学带隙展宽而产生蓝移的过程中, 还存在其他能带结构的重构机制。样品6与7中的ZnO纳米柱的近带边发光峰的半高宽分别为17.5 nm与14.5 nm。与样品1-5相比, 样品7的近带边发光峰半高宽没有明显变化, 而样品6的近带边发光峰半高宽有所展宽。样品8与9的近带边发射强度与缺陷态发射强度之比分别为21与28。添加NH_4NO_3后制备的ZnO纳米柱的光学质量相比样品6与7有所提高, 其近带边发射强度与缺陷态发射强度之比与样品2-5中的ZnO纳米柱的比值接近, 再次证明在溶液中添加NH_4NO_3能降低纳米柱内的缺陷态密度。样品8与样品9的近带边发射峰位分别为379.6 nm (3.266 eV)与379.4 nm (3.268 eV), 与样品1-5的近带边发射峰相比没有明显变化。

根据光致发光图谱与前述的光学带隙宽度结果, 可计算样品的Stokes位移。在由$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$组成的溶液中制备的样品1, 其Stokes位移为114 meV。样品2的Stokes位移为113 meV, 与样品1相比没有明显的变化。在溶液中分别添加40 mmol/L、60 mmol/L、80 mmol/L NH_4NO_3后制备的样品3-5, 其Stokes位移分别为90 meV、91 meV、85 meV, 在溶液中添加NH_4NO_3使ZnO纳米柱的Stokes位移分别减小了24 meV、23 meV、29 meV。这表明, 在溶液中添加40−80 mmol/L NH_4NO_3后制备的ZnO纳米柱内部非辐射复合有所降低。其原因可能是, NH_4^+的引入导致了材料内部复合机制的变化, 可能来自电子与声子耦合、晶格畸变、界面态缺陷、点缺陷其中之一或其组合的改善[12]。在制备样品1的溶液中添加5 μmol/L、10 μmol/L的$Al(NO_3)_3$后制备的样品6-7中, ZnO纳米柱的Stokes均为269 meV。相比溶液中没有使用$Al(NO_3)_3$制备的样品1, 样品6与7的Stokes位移增加了136%。由此可见, 对ZnO纳米柱掺杂Al使其内部非辐射复合有所增加。其原因可能是, 掺入的Al导致了材料内部复合机制的改变。与上述NH_4^+可能的作用机制来源类似, Al掺杂对ZnO纳米柱复合机制的作用途径也可能来自改变电子与声子耦合、晶格畸变、界面态缺陷、点缺陷其中之一或其组合[12]。在制备样品6与7的溶液中添加40 mmol/L NH_4NO_3后制备的样品8与样品9, 其Stokes位移分别为94 meV与102 meV。添加NH_4NO_3后制备的ZnO纳米柱的Stokes位移相比样品6与样品7极大地降低, 其数值与样品3-5中的

ZnO纳米柱的数值接近, 再次证明了在溶液中添加NH_4NO_3能降低纳米柱内的非辐射复合。

3 结 论

用水热法在$Zn(CH_3COO)_2$与$C_6H_{12}N_4$溶液中添加NH_4NO_3和$Al(NO_3)_3$可制备出ZnO纳米柱阵列, 控制NH_4NO_3与$Al(NO_3)_3$的添加浓度可调控ZnO纳米柱阵列的光学带隙宽度。在溶液中添加NH_4NO_3可在3.36 eV-3.38 eV范围内调控ZnO纳米柱阵列的光学带隙宽度。在溶液中添加$Al(NO_3)_3$, 由于Al掺杂导致ZnO纳米柱中载流子浓度的增加, 由于布尔斯坦-莫斯效应制备出的ZnO纳米柱表现出明显的带隙蓝移, 光学带隙展宽至3.56 eV-3.57 eV。在溶液中添加NH_4NO_3导致ZnO纳米柱的缺陷态密度降低, 材料内部非辐射复合的减小使纳米柱的Stokes位移下降了49%, 极大提高了ZnO纳米柱的光学质量。

参 考 文 献

1 SHEN Dezhen, MEI Zengxia LIANG Hhuili, DU Xiaolong, YE Jiandong, GU Shulin, WU Yuxi, XU Chunxiang, ZHU Gangyi, DAI Jun, CHEN Mingming, JI Xu, TANG Zikang, SHAN Chongxin, ZHANG Baolin, DU Guotong, ZHANG Zhenzhong, ZnO-based materials, heterojunction and photoelectronic devices, Chin. J. Lumin., **35**(1), 1(2014)
(申德振, 梅增霞, 梁会力, 杜小龙, 叶建东, 顾书林, 吴玉喜, 徐春祥, 朱刚毅, 戴 俊, 陈明明, 季 旭, 汤子康, 单崇新, 张宝林, 杜国同, 张振中, 氧化锌基材料、异质结构及光电器件, 发光学报, **35**(1), 1(2014))

2 LI Honglin, ZHANG Zhong, LU Yingbo, HUANG Jinzhao, LIU Ruxi, First-principles and experimental study on the electronic and optical properties of Eu doped ZnO structure, Acta Metallurgica Sinica, **49**(4), 506(2013)
(李泓霖, 张 仲, 吕英波, 黄金昭, 刘如喜, Eu掺杂ZnO结构光电性质的第一性原理及实验研究, 金属学报, **49**(4), 506(2013))

3 LI Xuefei, ZHANG Ruifeng, Preparation and photocatalytic degradation properties of a Fe(III)-taPc/ZnO NWs/SiO_2 ternary composite photo-catalyst, Chinese Journal of Materials Research, **27**(5), 526(2013)
(李雪飞, 张瑞丰, Fe(III)-taPc/ZnO NWs/SiO_2三元复合光催化剂的制备和性能, 材料研究学报, **27**(5), 526(2013))

4 ZHAI Yingjiao, LI Jinhua, CHEN Xinying, SONG Xinghui, REN Hang, FANG Xuan, FANG Fang, CHU Xueying, WEI Zhipeng, WANG Xiaohua, Synthesis and characterization of Cd-doped ZnO nanoflowers and its photocatalytic activity, Chinese Optics, **7**(1), 124(2014)
(翟英娇, 李金华, 陈新影, 宋星惠, 任 航, 方 铉, 方 芳, 楚学影, 魏志鹏, 王晓华, 镉掺杂氧化锌纳米花的制备及其光催化活性, 中国光学, **7**(1), 124(2014))

5 ZHANG Kai, HUANG Jianye, WANG Fenghui, Wetting behavior of superhydrophobic materials under hydraulic pressure, Chinese Journal of Materials Research, **28**(4), 281(2014)
(张 凯, 黄建业, 王峰会, 超疏水材料在液压作用下的润湿行为, 材料研究学报, **28**(4), 281(2014))

6 WANG Xiaohong, XIE Wenjing, HAO Chen, ZHANG Pengfei, FU Xiaoqi, SI Naichao, Liquid phase synthesis of flower cluster-like ZnO via lignosite template and its photocatalytic property, Acta Metallurgica Sinica, **49**(9), 1098(2013)
(王晓红, 谢文静, 郝 臣, 张鹏飞, 傅小奇, 司乃潮, 木素磺酸钙模板法液相合成花簇状ZnO及其光催化性能, 金属学报, **49**(9), 1098(2013))

7 H. Li, S. Jiao, S. Bai, H. Li, S. Gao, J.Wang, Q. Yu, F. Guo, L. Zhao, Precursor-controlled synthesis of different ZnO nanostructures by the hydrothermal method, Phys. Status Solidi (a), **211**, 595 (2013)

8 H. Li, S. Jiao, H. Li, Growth and characterization of ZnO nanoflakes by hydrothermal method: effect of hexamine concentration, J. Mater. Sci. - Mater. Electron, **25**, 2569(2014)

9 S. Jiao, K. Zhang, S. Bai, H. Li, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, L. Zhao, Controlled morphology evolution of ZnO nanostructures in the electrochemical deposition: From the point of view of chloride ions, Electrochim. Acta, **111**, 64(2013)

10 S. Sun, S. Jiao, K. Zhang, D. Wang, S. Gao, H. Li, J. Wang, Q. Yu, F. Guo, Nucleation effect and growth mechanism of ZnO nanostructures by electrodeposition from aqueous zinc nitrate baths, J. Cryst. Growth, **359**, 15(2012)

11 TANG Yang, CHEN Jie, Optical band gap blue shift and stokes shift in Al-doped ZnO nanorods by electrodeposition, Chin. J. Lumin., **35**(10), 1165(2014)
(汤 洋, 陈 颉, 电沉积掺铝氧化锌纳米柱的光学带隙蓝移与斯托克斯位移, 发光学报, **35**(10), 1165(2014))

12 P. Sagar, P. K. Shishodia, R. M. Mehra, H. Okada, A. Wakahara, A. Yoshida, Photoluminescence and absorption in sol-gel-derived ZnO films, J. Lumin., **126**, 800(2007)

